

DETERMINACIÓN DEL COMPORTAMIENTO DE FASES DE VARIAS MEZCLAS DE POLÍMEROS QUE CONTIENEN COMO BASE LA POLI(VINIL FENIL CETONA)

M. Rodríguez Castro¹, S. M. Nuño Donlucas²

¹ Departamento de Química, ² Departamento de Ingeniería Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías (CUCEI), Universidad de Guadalajara, Boulevard. M. García Barragán #1451, C. P 44430, Guadalajara Jalisco, México, gigio@cencar.udg.mx.

INTRODUCCIÓN

El mezclado de polímeros es un mecanismo sencillo que hace posible el diseño de materiales con nuevas (y en algunos casos mejores) propiedades mecánicas, físicas y químicas tales como tenacidad, resistencia química y propiedades de barrera entre otras. En general las mezclas de polímeros se caracterizan por su heterogeneidad. El ejemplo típico son las mezclas preparadas con un hule y una goma plástica como el estireno. En 1925 fue aceptada la primer patente de una mezcla preparada a partir de este par de materiales. Este tipo de mezclas se conocen con el nombre genérico de poliestireno de alto impacto (HIPS) y su comercialización sigue creciendo a nivel mundial¹.

Aunque las HIPS son aceptadas y comercializadas desde hace mucho tiempo, tienen evidentes deficiencias que inhiben sus potenciales aplicaciones. Su natural heterogeneidad hace imposible que su desempeño sea óptimo en artículos que requieran uniformidad a escalas muy pequeñas. Actualmente hay un creciente interés por los materiales que son homogéneos a escala nanométrica. Para el caso de mezclas de polímeros sólo es posible una interacción entre los componentes de la mezcla en el intervalo de micras a nanómetros si la mezcla es miscible. Una mezcla se reconoce como miscible si forma una sola fase a nivel molecular. El estudio de mezclas de polímeros miscibles ha despertado gran interés en las últimas dos décadas debido a sus potenciales aplicaciones industriales ya que son un tipo de sistema excelente para el estudio de modelos los que participan moléculas grandes².

La miscibilidad puede desarrollarse en mezclas de polímeros cuyos componentes son capaces de formar enlaces de hidrógeno. Para estos sistemas la miscibilidad depende de dos balances: (i) el primer balance es entre auto-asociación e inter-asociación (lo que implica la formación de enlaces de hidrógeno entre diferentes tipos de grupos funcionales insertos en cadenas distintas), (ii) el segundo balance es entre la favorable contribución de las interacciones específicas, como los enlaces de hidrógeno, y las desfavorables contribuciones de fuerzas de dispersión como las interacciones de van Der Waals.³

El creciente interés por desarrollar nuevos materiales incentiva la realización de estudios sobre el comportamiento de fases de mezclas que contengan polímeros poco aprovechados a nivel comercial. En este trabajo se presenta un estudio sobre la preparación de mezclas con poli(vinil fenil cetona) (PVPhK), el cual es un polímero utilizado comercialmente como un componente de lacas. El PVPhK es un polímero que promueve la adhesión y aumenta el brillo en recubrimientos. Para el caso de recubrimientos preparados con nitratos de celulosa, el PVPhK aumenta la carga de

pigmentos, mientras que para adhesivos que contienen polímeros blandos aumenta la resistencia. Este polímero ha sido poco aprovechado y hasta donde se sabe no hay trabajos presentados previamente en los que se documente su capacidad de formar mezclas de polímeros miscibles.

METODOLOGÍA

La preparación de las mezclas se hizo por la técnica de “solvent casting”, esto es por disolución de los componentes de la mezcla en un solvente común y posterior evaporación de dicho solvente para obtener una película o un polvo de la mezcla. Esta técnica ha demostrado promover condiciones de mezclado adecuadas para preparar mezclas de polímeros miscibles. Las muestras se analizaron por calorimetría diferencial de barrido (DSC), calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC) y espectroscopia de infrarrojo por transformada de Fourier. El análisis por DSC y MDSC se realizó con muestras perfectamente secas. En lo que respecta a la obtención de los espectros de infrarrojo se aprovechó como muestra una película partiendo de una solución polimérica de donde se tomó una pequeña cantidad y se depositó sobre una celda de cloruro de sodio. Al evaporar el solvente se forma una delgada película con la que se obtiene el espectro. Mediante las pruebas de MDSC se obtuvieron valores de las capacidades caloríficas de las mezclas miscibles de los sistemas estudiados y de los polímeros puros, para determinar los parámetros de Flory χ , mediante la ecuación de Lu y Weiss de algunos de los sistemas que presentaron completa miscibilidad completa o sólo ventanas de miscibilidad.

RESULTADOS

En la Tabla 1 se listan los componentes de las mezclas analizadas y el rango de composición en que resultaron miscibles. Se prepararon composiciones desde 10 al 90 % para todas las mezclas estudiadas, a excepción de las mezclas de PVPhK/ PAA, sistema para el que sólo se prepararon las composiciones pares: 20, 40, 60 y 80 % PVPhK.

Tabla 1. Mezclas analizadas y composiciones que resultaron miscibles para cada sistema.

Mezclas preparadas	Composiciones miscibles
PVPhK/ P4VPh	Todo el rango de composiciones de 10 a 90 % P4VPh,
PVPhK/ P4VPh-co-2HEMe	Las composiciones de 10, 20, 80 y 90 % PVPhK,
PVPhK/ P4VPh/ P4VPh-co-2HEMe	Solo 10 composiciones resultaron miscibles de las 36 analizadas en total,
PVPhK/ PAA	Solo la mezcla con 80 % PVPhK,
PVPhK/ P4VP-co-S	Las composiciones de 10, 60, 70, 80 y 90 % PVPhK,
PVPhK/ PVAc-co-VA	10, 20 y 30 % PVAc-co-VA,
PVPhK/ PVP-co-VAc	Todo el rango de 10 a 90 % PVPhKH,

Como se muestra en la tabla 1 solo dos mezclas resultaron completamente miscibles en todo el rango de composiciones y para las otras mezclas se observan algunas ventanas de miscibilidad grandes como para la mezcla de PVPhK/ P4VP-co-S y pequeñas como para la mezcla ternaria de PVPhK/P4VPh/P4VPh-co-2HEMe, y las mezclas binarias de PVPhK/ PVAc-co-VA.

En la Tabla 2 se muestran los parámetros de Flory-Huggins obtenidos para las mezclas de PVPhK/ P4VPh. El que este parámetro sea negativo es indicativo de miscibilidad.

Tabla 2. Composiciones y parámetros de interacción de Flory-Huggins de la mezcla PVPhK/ P4VPh.

Composición	χ
90% P4VPh	-0.25
80% P4VPh	-0.21
70% P4VPh	-0.205
60% P4VPh	-0.18
50% P4VPh	-0.17
40% P4VPh	-0.129
30% P4VPh	-0.121
20% P4VPh	-0.11
10% P4VPh	-0.13

La determinación de los parámetros de Flory del sistema PVPhK/ P4VPh que se muestran en la tabla 2 se realizó por medio del modelo de Lu y Weiss, usando valores de capacidades caloríficas de las mezclas y de los polímeros puros.

La segunda mezcla analizada fue poli(vinil fenil cetona)/ poli(4 vinil fenol-co-2 hidroxietil metacrilato), la cual presentó dos ventanas de miscibilidad en los extremos de las composiciones. Esto es para las mezclas cuyo contenido de PVPhK es 10, 20, 80 y 90. Los resultados obtenidos por DSC, permitieron detectar una sola T_g para estas composiciones, mientras que para las demás siempre se encontraron dos temperaturas de transición vítrea. Todos estos valores se confirmaron por MDSC. También se obtuvieron los valores de las capacidades caloríficas de las composiciones que resultaron miscibles y de los polímeros puros, para con ellas determinar los parámetros de Flory χ , mediante la ecuación de Lu y Weiss.

Las mezclas ternarias de PVPhK/ P4VPh-co-2HEMe/ P4VPh se caracterizan por estar constituidas por dos fases: (i) una de una mezcla miscible de PVPhK/ P4VPh y, (ii) la otra de una mezcla parcialmente miscible de PVPhK/ P4VPh-co-2HEMe.

Este sistema presenta una ventana de miscibilidad para algunas de las composiciones que se muestran en la figura 1. En esta figura se puede observar un diagrama de fases de todas las composiciones analizadas, cuales resultaron miscibles y cuales resultaron ser inmiscibles.

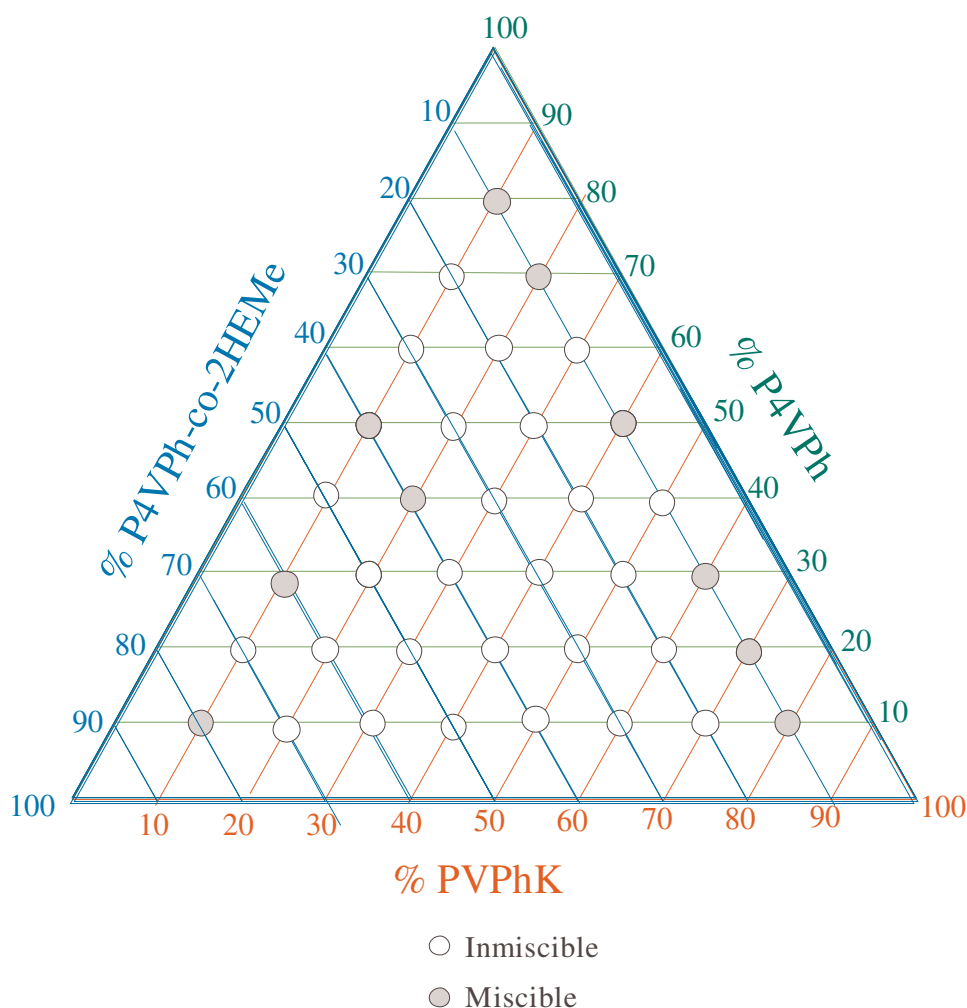


Fig. 1. Diagrama de fases del sistema ternario PVPPhK/P4VPh/P4VPh-co-2HEMe.

En el cuarto sistema PVPPhK/ PAA primero se analizaron las mezclas cuyas composiciones son 20, 40, 60 y 80 % PVPPhK. De estas composiciones solo la que contiene 80 % PVPPhK resultó miscible.

Para el quinto sistema estudiado de PVPPhK/ P4VP-co-S se prepararon las mezclas con las composiciones de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80 y 90 % PVPPhK. Se encontró una ventana de miscibilidad para las mezclas cuyas composiciones son de 60, 70, 80 y 90 % PVPPhK, al igual que para la mezcla con 10 % PVPPhK. Estas mezclas presentaron una sola temperatura de transición vítrea lo cual se determinó tanto por DSC como por MDSC.

El sexto sistema fue el de las mezclas de PVPPhK/ PVAc-co-VA. Sólo las mezclas con 10, 20 y 30 % PVAc-co-VA resultaron miscibles para este sistema y todas las demás inmiscibles.

El último sistema fue el de PVPPhKH/ PVP-co-VAc, estudiado anteriormente y miscible en todo el rango de composiciones. El análisis térmico apoyo los datos iniciales. En este trabajo se pudo probar que someter estas mezclas a un proceso de templado por varios días no modifica el fenómeno de miscibilidad reportados

anteriormente. Para todas las mezclas miscibles preparadas se encontró evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno en los que los grupos hidroxilo de la PVPhKH juegan un rol crucial.

CONCLUSIONES

En este trabajo se estudiaron los sistemas binarios PVPhK/ P4VPh, PVPhK/ P4VPh-co-2HEMe, el sistema ternario PVPhK/ P4VPh/ P4VPh-co-2HEMe, y los sistemas binarios PVPhK/ PAA, PVPhK/ P4VP-co-S, PVPhK/ PVAc-co-VA, PVPhKH/ PVP-co-AV. Independientemente del polímero que se mezcló la PVPhK se demostró que es capaz de formar mezclas miscibles con una gran variedad de polímeros. En todas las mezclas miscibles se forman enlaces de hidrógeno.

BIBLIOGRAFÍA

- 1.- L. A. Utracki, “*Commercial Polymer Blends*” Ed. Chapman & Hall (1998).
- 2.- I. Katime, L. Parada, E. Meaurio y L. Cesteros, *Recent Res. Devel. in Polym. Sci.*, **1**, 91 (1997).
- 3.- Y. Park, B. Veytsman, M. Coleman y P. Painter, *Macromolecules*, **38**, 3703 (2005).
- 4.- M. Maldonado Santoyo, Tesis de Maestría, Universidad de Guadalajara (2003).